



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application: 2000年 5月30日

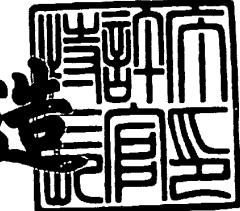
出願番号
Application Number: 特願2000-159511

出願人
Applicant(s): ティーディーケイ株式会社

2001年 6月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕



出証番号 出証特2001-3051667

【書類名】 特許願
【整理番号】 00555
【提出日】 平成12年 5月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 4/12 349
H01F 17/00
H01G 4/30 301
【発明の名称】 積層セラミックコンデンサおよびその製造方法
【請求項の数】 11
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
【氏名】 中野 幸恵
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
【氏名】 由利 俊一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
【氏名】 藤井 真理
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
【氏名】 岩永 大介
【特許出願人】
【識別番号】 000003067
【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097180

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 均

【代理人】

【識別番号】 100099900

【弁理士】

【氏名又は名称】 西出 真吾

【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層セラミックコンデンサおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部電極層と誘電体層とを有する積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層を構成する誘電体粒子における前記内部電極層と平行な方向の平均粒径（R）が、前記誘電体層の厚み（d）よりも大きいことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】 前記平均粒径（R）と前記誘電体層の厚み（d）との比（R/d）が、 $1 < R/d < 3$ である請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】 前記内部電極層の主成分が、NiまたはCuである請求項1または2に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】 前記内部電極層中にFeが偏析してある請求項3に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】 前記誘電体層の厚みが $3 \mu m$ 未満である請求項1～4のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 前記誘電体層が、前記誘電体粒子と粒界相とを少なくとも有し、前記誘電体層の断面における前記粒界相の面積比が2%以下である請求項1～5のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項7】 前記誘電体粒子が、コアーシェル構造を有する請求項1～6のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項8】 前記誘電体層は、誘電体粒子、粒界及び粒界相からなっており、前記粒界相中には、偏析相が存在し、前記偏析相が、Mo, Y, Si, Ca, V, Wから選ばれる少なくとも二種以上の元素を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項9】 誘電体層と内部電極層とを有するコンデンサ素子本体となるグリーンチップを還元雰囲気にて焼成後、還元雰囲気よりも高い酸素分圧で熱処理する工程を有し、前記誘電体層を構成する誘電体粒子における内部電極層と平行な方向の平均粒径（R）を、前記誘電体層の厚み（d）よりも大きくすることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項10】 前記還元性雰囲気での焼成後の熱処理温度が1000℃以上である請求項9に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項11】 前記還元性雰囲気での焼成後の熱処理時の酸素分圧が、 10^{-3} Pa～1 Paである請求項10に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層セラミックコンデンサに係り、さらに詳しくは、単位体積当たりの静電容量が大きく、小型化しても大容量を有し、かつ信頼性の高い積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサの取得静電容量は、以下の式(1)の関係にある。

【0003】

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \times n \times S / d \quad \text{式(1)}$$

(C : 容量 (F)、 ϵ_0 : 真空の誘電率、 ϵ_r : 誘電体材料の比誘電率、 n : 層数、 S : 有効面積、 d : 誘電体厚み)

このため、静電容量を増加させるためには、誘電体層厚み d を薄くする、比誘電率 ϵ_r を増加する、有効面積 S を増加する、誘電体層数 n を増やすという方法がある。

【0004】

しかしながら、小型で大容量を得るために有効面積を増加させるには限界があることから、一般に誘電率の増加または薄層化という手法がとられている。

【0005】

誘電体の薄層化は、厚みばらつき等の問題から、その限界は $10 \mu m$ とも $5 \mu m$ ともいわれてきたが、製造技術の開発によりその限界を超えた薄層品も開発されるようになってきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、誘電体厚みが $3 \mu\text{m}$ 以下というような極薄層のチップコンデンサが作製できても、誘電体の抵抗が低すぎて実用に耐える事ができないという問題が生じる。このため、従来より内部電極間の誘電体粒子径を誘電体層厚み未満にして、電極間の誘電体粒子の数を2個以上にするという手法がとられてきた。電極間の誘電体粒子の数を2個以上にすることで、電極間に粒界相を置き、絶縁抵抗を確保するためである。なお、電極間の誘電体の数が2個以上とは、1本の内部電極から、隣の内部電極に垂直に引いた直線が2個以上の粒子を通ることを意味する。

【0007】

ところが、薄層化がさらに進み、誘電体厚みが $3 \mu\text{m}$ 以下になった場合、内部電極間の誘電体粒子を2個以上にするためには、粒子径を $1.5 \mu\text{m}$ 以下にする必要があり、取得静電容量を大きくすることができないという問題があった。

【0008】

そのため、どうしても体積当たりの静電容量が小さくなり、小型且つ大容量化の障害になってきた。

【0009】

なお、特開平11-317, 322号公報に示すように、積層セラミックコンデンサの誘電体層を構成する誘電体粒子のうちの約20%以上の粒径を、誘電体層の厚みとほぼ同等にしたコンデンサが提案されている。この公報では、このような構成を採用することにより、コンデンサの静電容量と抵抗との積であるCR積が向上する旨が述べられている。

【0010】

しかしながら、この公報には、誘電体粒子の平均粒径が誘電体層の厚みと同等以下の積層セラミックコンデンサしか開示されていない。

【0011】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、単位体積当たりの静電容量をさらに向上させ、小型化しても大容量を有し、かつ信頼性の高い積層セラミックコンデンサを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る積層セラミックコンデンサは、内部電極層と誘電体層とを有する積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層を構成する誘電体粒子における前記内部電極層と平行な方向の平均粒径（R）が、前記誘電体層の厚み（d）よりも大きいことを特徴とする。

【0013】

好ましくは、前記平均粒径（R）と前記誘電体層の厚み（d）との比（ R/d ）が、 $1 < R/d < 3$ である。

【0014】

好ましくは、前記内部電極層の主成分が、NiまたはCuである。この場合、前記内部電極層中にFeが偏析してあることが好ましい。

【0015】

本発明では、誘電体層の厚みが $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合でも、特に高信頼性の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0016】

本発明では、誘電体層が、前記誘電体粒子と粒界相とを少なくとも有する。誘電体層の断面における前記粒界相の面積比が2%以下であることが好ましい。

前記誘電体粒子は、たとえばコアーシェル構造を有しても良い。

本発明では、前記誘電体層は、誘電体粒子、粒界及び粒界相からなっており、前記粒界相中には、偏析相（第2相）が存在し、前記偏析相が、Mo, Y, Si, Ca, V, Wから選ばれる少なくとも二種以上の元素を含有することが好ましい。

【0017】

本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、誘電体層と内部電極層とを有するコンデンサ素子本体となるグリーンチップを還元雰囲気にて焼成後、還元雰囲気よりも高い酸素分圧で熱処理する工程を有し、前記誘電体層を構成する誘電体粒子における内部電極層と平行な方向の平均粒径（R）を、前記誘電体層の厚み（d）よりも大きくすることを特徴とする。

前記還元性雰囲気での焼成後の熱処理温度が1000°C以上であることが好ましい。また、その熱処理時の酸素分圧は、 10^{-3} Pa～1 Paであることが好ましい。

【0018】

なお、本発明において、平均粒子径とは、以下のように定義される。すなわち、積層セラミックコンデンサを、内部電極に垂直で、かつ両外部端子電極を通る断面で切断し、この切断面において内部電極間の中央部分に、内部電極層と略平行な直線を引き、この線と交差する粒子の数をn（nは10以上）、線の長さを行LとしたときL/nを、内部電極に水平方向な平均粒子径（R）とする。

【0019】

【作用および効果】

本発明においては、上記構造の誘電体層を有するため、単位体積当たりの静電容量が大きく、小型化しても大容量を有し、かつ信頼性の高い積層型セラミックコンデンサを実現することができる。

【0020】

また、本発明では、誘電体層厚みが3 μm未満であっても、粒子の最大粒径が電極間より大きい構造を得ることにより、 $100 F/m^3$ 以上という高いボリューム比の静電容量を得る事ができる。この粒径は、誘電体組成、焼成温度、焼成雰囲気を調整することで実現することができる。また、還元雰囲気焼成後に最適な酸素分圧で熱処理を行うことにより、十分な絶縁抵抗が得られ、信頼性が向上する。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図、図2は図1に示す誘電体層の要部拡大断面図である。

【0022】

積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1は

、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一对の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適當な寸法とすればよいが、通常、(0.6~5.6mm)×(0.3~5.0mm)×(0.3~1.9mm)程度である。

【0023】

内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一对の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0024】

誘電体層2

誘電体層2の組成は、本発明では特に限定されないが、たとえば以下の誘電体磁器組成物で構成される。

本実施形態の誘電体磁器組成物は、たとえば $\{(B_{a_x}(1-x-y))^{C_{a_x}}(Sr_y)_A(Ti_{(1-z)}Zr_z)_B\}_O_2$ で表せる主成分を有する誘電体磁器組成物である。なお、A、B、x、y、zは、いずれも任意の範囲であるが、たとえば $0.990 \leq A/B \leq 1.010$ 、 $0 \leq x \leq 0.80$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.98$ であることが好ましい。誘電体磁器組成物中に主成分と共に含まれる副成分としては、Y、Gd、Nb、Dy、V、Mn、Zn、Cd、Sn、W、Ca、Mn、Si、およびPの酸化物から選ばれる1種類以上を含む副成分が例示される。

【0025】

副成分を添加することにより、主成分の誘電特性を劣化させることなく低温焼成が可能となり、誘電体層を薄層化した場合の信頼性不良を低減することができ、長寿命化を図ることができる。ただし、本発明では、誘電体層の組成は、上記に限定されるものではない。

【0026】

なお、図1に示す誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよいが、本実施形態では、誘電体層の厚みは、 $6 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3 \mu\text{m}$ 未満である。

【0027】

図2に示すように、誘電体層2は、誘電体粒子2aと粒界相2bとを少なくとも有する。誘電体層2の断面における粒界相2bの面積比は2%以下であること好ましい。誘電体粒子2aは、たとえばコアーシェル構造を有する。粒界相は通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で構成されている。粒界相2bには、Mo、Y、Si、Ca、V、Wから選ばれる少なくとも二種以上の偏析物（偏析相（第2相））を含有することになる。

【0028】

本実施形態では、誘電体層2を構成する誘電体粒子2aにおける内部電極層3と平行な方向Hの平均粒径Rは、誘電体層の厚みdよりも大きく、平均粒径Rと誘電体層の厚みdとの比(R/d)が、好ましくは $1 < R/d < 3$ である。なお、誘電体厚みdに対する平均粒子径Rの比が大きいほど取得静電容量は大きくなる。しかし $R/d > 3$ になると1粒界の厚みが厚くなり、容量が下がる傾向があることから、好ましくは $1 < R/d < 3$ である。

【0029】

なお、平均粒子径Rとは、以下のように定義される。すなわち、図2に示す切断面において内部電極3間の中央部分に、内部電極層と略平行な直線Hを引き、この線と交差する粒子の数をn(nは10以上)、線の長さをlとしたとき l/n を、内部電極層3に水平方向な平均粒子径Rとする。

【0030】

内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる

卑金属としては、Ni、Cu、Ni合金またはCu合金が好ましい。内部電極層3の主成分をNiにした場合には、誘電体が還元されないように、低酸素分圧（還元雰囲気）で焼成するという方法がとられている。一方誘電体は還元されないようにその組成比をトイキオ組成からずらす等の手法がとられている。

内部電極層3の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5～5μm、特に1～2.5μm程度であることが好ましい。

【0031】

外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、通常、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。なお、AgやAg-Pd合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価なNi、Cuや、これらの合金を用いる。

外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10～50μm程度であることが好ましい。

【0032】

積層セラミックコンデンサの製造方法

次に、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法について説明する。

本実施形態では、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0033】

誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

誘電体原料には、前述した誘電体磁器組成物の組成に応じ、主成分を構成する原料と、副成分を構成する原料と、必要に応じて焼結助剤を構成する原料とが用いられる。主成分を構成する原料としては、Ti, Ba, Sr, Ca, Zrの酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。副成分を構成する原料としては、Sr, Y, Gd, Tb, Dy, V, Mo, Zn, Cd, Ti

, Ca, Sn, W, Mn, Si および P の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物から選ばれる 1 種類以上、好ましくは 3 種類以上の单一酸化物または複合酸化物が用いられる。

【0034】

本発明に係る製造方法では、誘電体原料には、必ずしも焼結助剤を含ませる必要はないが、焼結助剤を含ませる場合には、たとえば Si または Li の酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられる。焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が例示される。もちろん、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。

これらの原料粉末は、通常、平均粒子径 0.0005~5 μm 程度のものが用いられる。このような原料粉末から誘電体材料を得るには例えば下記のようにすればよい。

【0035】

まず、出発原料を所定の量比に配合し、例えば、ボールミル等により湿式混合する。次いで、スプレードライヤー等により乾燥させ、その後仮焼し、主成分を構成する上記式の誘電体酸化物を得る。なお、仮焼は、通常 500~1300°C、好ましくは 500~1000°C、さらに好ましくは 800~1000°C にて、2~10 時間程度、空気中にて行う。次いで、ジェットミルあるいはボールミル等にて所定粒径となるまで粉碎し、誘電体材料を得る。副成分と、焼結助剤 (SiO₂ または Li₂O など) とは、それぞれ主成分とは別に仮焼きし、得られた誘電体材料に混合される。この主成分の仮焼き時に、副成分も含めて行うと所望の特性が得られない。

【0036】

誘電体層用ペーストを調整する際に用いられる結合剤、可塑剤、分散剤、溶剤等の添加剤は種々のものであってよい。また、誘電体層用のペーストにはガラスフリットを添加してもよい。結合剤としては、例えばエチルセルロース、アビエチン酸レジン、ポリビニール・ブチラールなど、可塑剤としては、例えばアビエチン酸誘導体、ジエチルテルペノン、ポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコ

ール、フタール酸エステル、フタール酸ジブチルなど、分散剤としては、例えばグリセリン、オクタデシルアミン、トリクロロ酢酸、オレイン酸、オクタジエン、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリン、トリオレイン酸グリセリン、トリステアリン酸グリセリン、メンセーデン油など、溶剤としては、例えばトルエン、テルピネオール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトンなどが挙げられる。このペーストを焼成する際に、誘電体材料がペースト全体に対して占める割合は50～80重量%程度とし、その他、結合剤は2～5重量%、可塑剤は0.01～5重量%、分散剤は0.01～5重量%、溶剤は20～50重量%程度とする。そして、前記誘電体材料とこれら溶剤などを混合し、例えば3本ロール等で混練してペースト（スラリー）とする。

【0037】

なお、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【0038】

内部電極層用ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0039】

内部電極用のペーストを製造する際に用いる導体材料としては、NiやNi合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであつてもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1～10μm、好ましくは0.2～1μm程度のものを用いればよい。

【0040】

有機ビヒクルは、バインダーおよび溶剤を含有するものである。バインダーとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂等公知のものはいずれも使用可能である。バインダー含有量は1～5重量%程度とする。溶剤

としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、ペースト全体に対して、20~55重量%程度とする。

【0041】

このようにして得られた内部電極層用ペーストと誘電体層用ペーストとは、印刷法、転写法、グリーンシート法等により、それぞれ交互に積層される。印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、P E T等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離して積層体とする。また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシート（焼結前誘電体層）を形成し、この上に内部電極層用ペーストから成る内部電極パターン（焼結前内部電極層）を印刷する。

【0042】

内部電極パターンが印刷されたグリーンシートは、積層方向に多数積層されて積層体とされ、その積層方向上下端には、内部電極パターンが印刷されていない複数のグリーンシートも積層される。

【0043】

次に、このようにして得られた積層体を、所定の積層体サイズに切断し、グリーンチップとした後、脱バインダ処理および焼成を行う。そして、誘電体層2を再酸化させるため、熱処理を行う。

【0044】

脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNi_iやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【0045】

昇温速度：5~300℃／時間、特に10~50℃／時間、

保持温度：200~400℃、特に250~350℃、

保持時間：0.5~20時間、特に1~10時間、

雰囲気：加湿したN₂とH₂との混合ガス。

【0046】

焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度：50～500℃／時間、特に200～300℃／時間、

保持温度：1100～1300℃、特に1150～1250℃、

保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度：50～500℃／時間、特に200～300℃／時間、

雰囲気ガス：加温したN₂とH₂との混合ガス等。

【0047】

ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-2} Pa以下、特に $10^{-2} \sim 10^{-8}$ Paにて行なうことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0048】

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは1000～1100℃として行なうことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは 10^{-3} Pa～1 Pa、より好ましくは 10^{-2} Pa～1 Paである。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0049】

保持時間：0～6時間、特に2～5時間、

冷却速度：50～500℃／時間、特に100～300℃／時間、

雰囲気用ガス：加温したN₂ガス等。

【0050】

なお、N₂ガスや混合ガス等を加温するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0～75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これ

らを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度まで N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再び N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、 N_2 ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿した N_2 ガス雰囲気としてもよい。

【0051】

このようにして得られた焼結体（素子本体10）には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、外部電極用ペーストを焼きつけて外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した N_2 と H_2 の混合ガス中で 600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

本実施形態では、誘電体組成と焼成条件および焼成後の熱処理条件の最適化を行うことにより、誘電体層厚みが 3 μm 未満で且つ粒子径が誘電体厚みよりも大きくても十分な絶縁抵抗が得られる。

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0052】

【実施例】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0053】

実施例1

出発原料として、液相合成により生成されたBaTiO₃ およびBaZrO₃ を用いた。なお、BaTiO₃ およびBaZrO₃ の平均粒径は、0.5 μm、最大粒径は1.5 μmであった。母材組成は下記の式で示されるものとした。

【0054】

すなわち、母材組成は、Ba_{1.005}(Ti_{0.81}Zr_{0.19})O₃ である。この母材の組成に対して、MnCO₃ : 0.20重量%、Y₂O₃ : 0.30重量%、V₂O₅ : 0.04重量%、WO₃ : 0.05重量%、およびSiO₂ : 0.2重量%（添加物全体の平均粒径1.0 μm、最大粒径3.3 μm）を、各々ボールミルで16時間湿式粉碎し、誘電体材料を得た。この誘電体材料を、下記に示される配合比にて、ジルコニア製ボールを用いてボールミル混合し、スラリー化して誘電体層用ペーストとした。すなわち、誘電体材料：100重量部、アクリル系樹脂：5.0重量部、フタル酸ベンジルブチル：2.5重量部、ミネラルスピリット：6.5重量部、アセトン：4.0重量部、トリクロロエタン：20.5重量部、塩化メチレン：41.5重量部の配合比である。

【0055】

次に、下記に示される配合比にて、3本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。すなわち、Ni : 44.6重量部、テルピネオール : 52重量部、エチルセルロース : 3重量部、ベンゾトリアゾール : 0.4重量部である。これらのペーストを用い、以下のようにして、図1に示される積層型セラミックチップコンデンサ1を製造した。

【0056】

まず、誘電体層用ペーストを用いてキャリアフィルム上に3.5 μm厚のシートを、ドクターブレード法などで形成し、この上に内部電極用ペーストを用いて、内部電極パターンを印刷した。その後、キャリヤフィルムから上記のシートを剥離し、内部電極が印刷されたシートを複数枚積層し、加圧接着した。なお、誘

電体層2の積層数は100層であった。次いで、積層体を所定サイズに切断した後、脱バインダ処理、焼成および熱処理を連続して下記の条件にて行った。

【0057】

脱バインダ処理

昇温速度：20°C／時間、

保持温度：300°C、

保持時間：2時間、

雰囲気用ガス：空気。

【0058】

焼成

昇温速度：200°C／時間、

保持温度：1150°C、

保持時間：2時間、

冷却速度：300°C／時間、

雰囲気用ガス：加湿したN₂とH₂の混合ガス、

酸素分圧：10⁻³Pa。

【0059】

熱処理

保持温度：1100°C、

保持時間：3時間、

冷却速度：300°C／時間、

雰囲気用ガス：加湿したN₂ガス、

酸素分圧：10⁻²Pa。

【0060】

なお、それぞれの雰囲気用ガスの加湿には、ウェッターを用い、水温0～75°Cにて行った。

【0061】

得られた焼結体の端面をサンドブラストにて研磨した後、In-Ga合金を塗布して、試験用電極を形成した。このようにして製造した積層コンデンサのサイ

ズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$ であり、誘電体層2の厚みは $2.3\mu\text{m}$ 、内部電極層3の厚みは $1.5\mu\text{m}$ であった。

【0062】

本実施例の積層コンデンサのサンプルについて、以下の測定を行った。測定にあたっては、 150°C 、1時間熱処理した後、その24時間後に初期特性を測定した。インピーダンスアナライザー(HP4284A)を用いて 1 KHz 、 1 V で静電容量と損失係数を測定した。絶縁抵抗は、高抵抗計R8340を用いて 10 V の条件で測定した。また、誘電体粒子の平均粒径の観察は以下のように行った。

【0063】

積層セラミックコンデンサを、内部電極に垂直で、且つ両端子電極を通る断面で切断し、その切断面を研磨し、その研磨面を顕微鏡で観察した。この研磨面において内部電極層間の中央部分に、内部電極層と平行に直線H(図2参照)を引き、この線Hと交差する粒子の数をn、線の長さをLとしたとき L/n を、内部電極層に水平方向の粒子径(R)とした。

誘電体粒子の平均粒径(R)、平均粒径Rと誘電体層の厚みdとの比(R/d)、単位体積当たりの静電容量(C/V)、静電容量と絶縁抵抗との積(CR)の測定結果を、表1に示す。

【0064】

【表1】

【表1】

	焼成温度	誘電体層厚み d (μm)	平均粒径 R (μm)	R/d	C/V (F/m^3)	CR ($\text{M}\Omega\mu\text{F}$)
実施例1	1150°C	2.3	3	1.30	375	4620
実施例2	1100°C	2.3	2.5	1.09	363	5350
実施例3	1200°C	4.2	5.4	1.29	143	2800
実施例4	1150°C	4.2	4.5	1.07	129	3120
比較例1	1100°C	4.2	4.2	1.0	98	3230
比較例2	1100°C	4.2	3.8	0.90	93	3450
実施例5	1200°C	5.8	6	1.03	75	2170
比較例3	1150°C	5.8	4.5	0.78	69	2500
比較例4	1100°C	5.8	3.8	0.66	59	3030

【0065】

実施例2

表1に示すように、焼成温度を1100°Cとした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0066】

実施例3

表1に示すように、焼成温度を1200°Cとし、誘電体層の厚みを4.2 μm とした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0067】

実施例4

表1に示すように、焼成温度を1150°Cとし、誘電体層の厚みを4.2 μm とした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0068】

実施例5

表1に示すように、焼成温度を1200°Cとし、誘電体層の厚みを5.8 μmとした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0069】

比較例1

表1に示すように、焼成温度を1100°Cとし、焼成後の熱処理温度を100°Cとし、熱処理の際の酸素分圧を 10^{-2} Paとし、誘電体層の厚みを4.2 μmとした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0070】

比較例2

表1に示すように、焼成温度を1100°Cとし、焼成後の熱処理温度を100°Cとし、熱処理の際の酸素分圧を 10^{-2} Paとし、誘電体層の厚みを4.2 μmとした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0071】

比較例3

表1に示すように、焼成温度を1150°Cとし、焼成後の熱処理温度を100°Cとし、熱処理の際の酸素分圧を 10^{-2} Paとし、誘電体層の厚みを5.8 μmとした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0072】

比較例4

表1に示すように、焼成温度を1100°Cとし、焼成後の熱処理温度を100°Cとし、熱処理の際の酸素分圧を 10^{-2} Paとし、誘電体層の厚みを5.8 μmとした以外は、実施例1と同様にして、コンデンサのサンプルを作製し、同様な測定を行った結果を表1に示す。

【0073】

評価

実施例1～5と比較例1～4とを比較して分かるように、誘電体粒子における内部電極層と平行な方向の平均粒径Rが、誘電体層の厚みdよりも大きい場合（ $R/d > 1$ ）に、単位体積当たりの静電容量（C/V）が大きく、小型化しても大容量を有し、かつ信頼性の高い積層型セラミックコンデンサを実現することができることが確認できた。

【0074】

また、実施例1および2に示すように、誘電体層厚みdが3μm未満であっても、粒子の最大粒径が電極間より大きい構造を得ることにより、 100 F/m^3 以上という高いボリューム比の静電容量を得る事ができることが確認できた。

また、実施例1～5に示すように、還元雰囲気焼成後に最適な酸素分圧で熱処理を行うことにより、十分なCR積が得られ、絶縁抵抗Rも十分であり、信頼性が向上することが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図である。

【図2】 図2は図1に示す誘電体層の要部拡大断面図である。

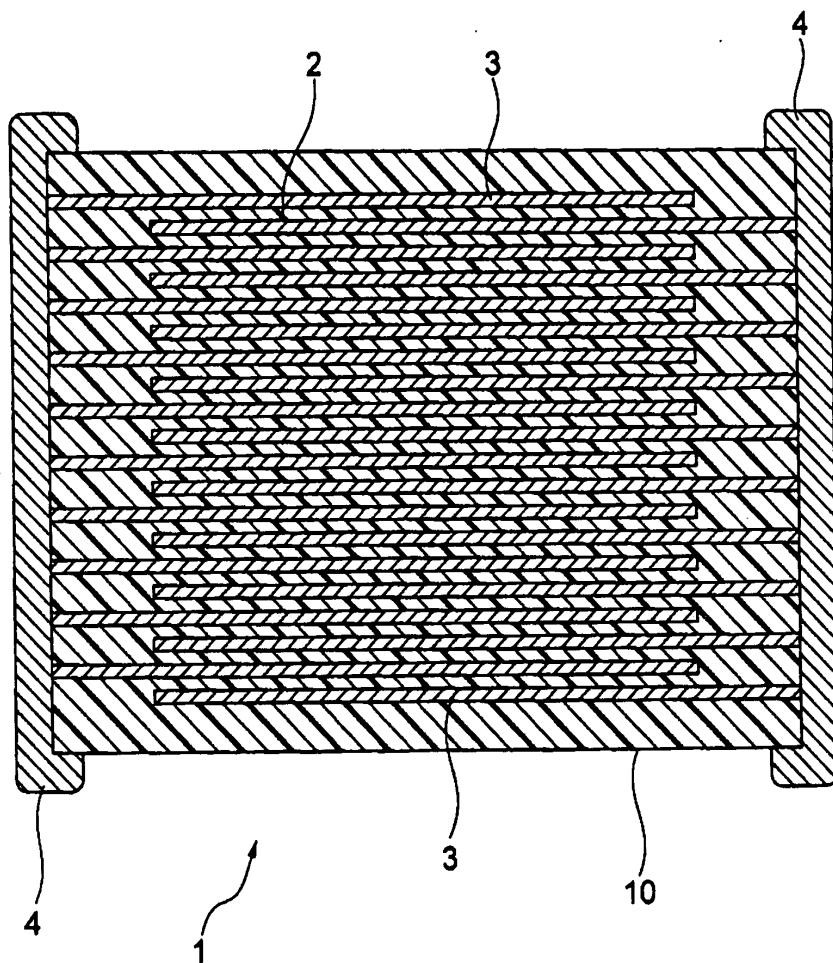
【符号の説明】

- 1 … 積層セラミックコンデンサ
- 2 … 誘電体層
- 3 … 内部電極層
- 4 … 外部電極
- 10 … 素子本体

【書類名】 図面

【図1】

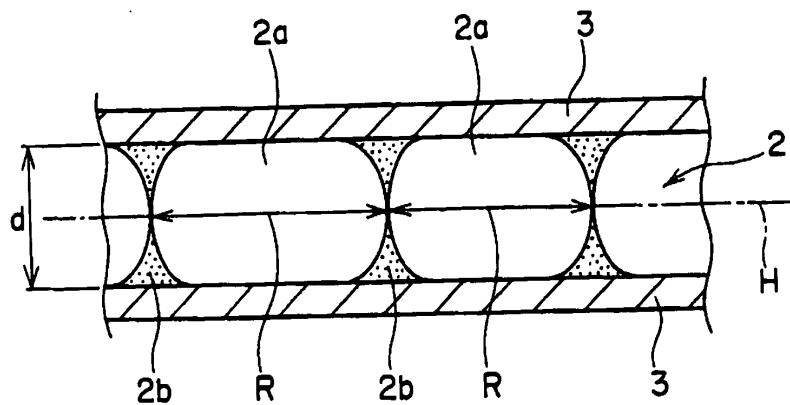
図 1



特2000-159511

【図2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 単位体積当たりの静電容量をさらに向上させ、小型化しても大容量を有し、かつ信頼性の高い積層セラミックコンデンサを提供すること。

【解決手段】 内部電極層と誘電体層とを有する積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層を構成する誘電体粒子における前記内部電極層と平行な方向の平均粒径 (R) が、前記誘電体層の厚み (d) よりも大きい積層セラミックコンデンサ。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-159511
受付番号	50000665462
書類名	特許願
担当官	塩崎 博子 1606
作成日	平成12年 6月 5日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
【氏名又は名称】	ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】	前田 均
----------	------

【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】	西出 真吾
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】	大倉 宏一郎
----------	--------

次頁無

特2000-159511

出願人履歴情報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名 ティーディーケイ株式会社